

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-55289

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月19日

D 21 H 1/28
C 08 L 13/02
33/087199-4L
6681-4J
7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 紙塗工用ラテックス

⑮ 特 願 昭59-170406

⑯ 出 願 昭59(1984)8月17日

⑰ 発 明 者 中 西 益 彦 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者 小 山 章 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 星 野 透

明 細 書

1. 発明の名称

紙塗工用ラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B) アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A)成分と(B)成分の混合比が固形分換算で、50:50ないし0.5:99.5の範囲にあることを特徴とする紙塗工用ラテックス。

(2) (B)成分が単量体組成としてブタジエン60~70重量%、エチレン性不飽和カルボン酸1~5重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体5~25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体4~20重量%を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であるアルカリ不溶性共重

合体ラテックスであり、かつ、該ラテックスから得られたポリマーフィルムの100%モジュラスが3.0~6.0 kg/cm²である特許請求の範囲第1項記載の紙塗工用ラテックス。

(3) 紙塗工用ラテックスがグラビア印刷紙用塗工液組成物である特許請求の範囲第1項記載の紙塗工用ラテックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた流動性と保水性を持つ塗工液組成物を与える紙塗工用ラテックスに関する。

(従来技術)

塗工紙に使用する塗工液組成物は、一般的には顔料、結合剤、及び保水剤等の添加剤からなっている。

従来、結合剤としては、一般にスチレン-ブタジエン系重合体ラテックスを中心とした合成ゴム系水性分散体とカゼイン、澱粉等の水溶性天然高分子物質が併用されている。又、顔料にはカオリナイトクレー、重質炭酸カルシウム等が用いられ

ている。なお保水剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ等が従来から知られている。

グラビア印刷紙用塗工液組成物を例をとって述べると、オイルショック以来特にやかまくなってきた省エネルギーの観点からは、液組成物の濃度の上昇が要求される。それは、塗工におけるエネルギー消費の最大のものが、塗工後の脱水、即ち乾燥によるものだからである。又、塗工における生産性向上（スピードアップ）の為には、液組成物の流動性が良いこと、即ち、粘度が高過ぎないことが要求される。特に高濃度においては流動性が低下する必然性から、流動性の良いことは更に重要になる。一方塗工紙の品質からは、液組成物の保水性が重要である。保水性が低いと、塗工液水分の原紙への急激な浸透による濃度変化によりストリーク等の品質上のトラブルが生じるからである。又、云うまでもなく品質上グラビア印刷性（網点再現性）が重要である。そして、これらの諸要求がすべてバランス良く具備されることが

必要であるが、これらの性質はそれぞれ互いに相反する要求である場合が多く、そこに困難な問題があると言える。

これらの諸要求特性の点から見ると、カゼイン、澱粉等の水溶性天然高分子物質は、液組成物を高粘度にし流動性の点で問題がある。しかし、一方で高い保水性を付与する長所を有している。

流動性の改善のために、水溶性天然高分子物質に換えて合成高分子を使用する試みがなされており、保水剤として前記の如きカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ等が用いられているが、どれも低剪断速度下及び高剪断速度下における塗工液粘度が上昇し、特に高濃度塗工液ではその傾向が顕著になり、塗工液の取扱、良好な塗工が困難となる欠点がある。又顔料の面から、流動性の改善のために重質炭酸カルシウムが提案されているが、保水性の点ではカオリナイトクレーに劣る。

グラビア印刷性（網点再現性）の改善には、結合剤は硬いものより、柔らかなものが優れている

ことは周知であり（Tappi Journal Vol.67, No.1, p.86~88 (1984)）、例えばスチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスのブタジエン含量を増加することが提案されている。そして前述の水溶性天然高分子物質はいずれも硬い高分子物質であり、又、前述の保水剤も硬い高分子物質であり、印刷性の点からはいずれも好ましくない。又、重質炭酸カルシウムは、カオリナイトに比べ塗工紙の平滑性を低下させるため、グラビア印刷した時の網点再現性に悪影響を及ぼすので、印刷性の点からは好ましくない。

（発明が解決しようとする問題点）

叙述のとおり、省エネルギー、生産性、品質の点で重要な、紙塗工用組成物の流動性、保水性、及び塗工紙の平滑性等の諸性質は互いに相反する性質であり、一方を立てれば一方が立たず、すべてを向上させることは、極めて困難なことが理解されよう。

本発明の目的は、上記の諸性質をすべて満足できる紙塗工用組成物を与える紙塗工用ラテックス

を提供することである。

本発明者らは、上記目的達成のため鋭意研究を行い、その結果、結合剤であるアルカリ不溶性共重合体ラテックス及び顔料からなる組成物に、本発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスを添加することにより、その目的を達成し、本発明に到達した。更に、アルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体成分組成、及びアルカリ不溶性共重合体ラテックスの単量体成分組成とそのゲル含有量、更に該ラテックスから得られるポリマーフィルムのもジュラスを規定することによって一層の効果を奏することを見いだした。

（問題点を解決するための手段と作用）

本発明は、（A）単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、（B）アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、（A）成分と（B）成分

の混合比が固形分換算で、50:50乃至0.5 ~99.5の範囲にあることを特徴とする紙塗工用ラテックスに関するものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、後で定義するものを云うが、単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるものである。

上記モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられ、特にメタクリル酸及び/又はアクリル酸が好ましい。

この単量体成分量が50重量%を超えると、乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテックスが得られないし、30重量%未満では、十分な保水効果を持つ塗工用組成物が得られない。

炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル

ン酸1~5重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体5~25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体4~20重量%を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であり、さらに、該ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスが3.0 ~6.0kg/cm²であるものであることが好ましい。

上記のエチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられ、特にフマル酸、イタコン酸、マレイン酸などのジカルボン酸が好ましい。

この成分が1重量%未満では、十分なラテックスの機械的安定性が得られず、高剪断速度下における塗工用組成物の安定性が低下し、5重量%を超えると塗工組成物の粘度が上昇し、特に高濃度組成物においてその傾向が顕著となり操業性が低下する。

酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。

この成分の量は、モノエチレン性不飽和カルボン酸及び酢酸ビニルの量から必然的に決まるものである。

酢酸ビニルは、その量が20重量%をこえると、乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテックスが得られない。又、5重量%未満では、十分な保水効果を持つ塗工用組成物が得られない。

本発明の特徴の一つは、成分(A)のアルカリ可溶性共重合体ラテックスの共重合体の分子量の調節によって紙塗工用組成物の粘度を自由に調整できることであるが、この分子量の調節には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えばt-ドデシルメルカプタン、四塩化炭素、プロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

本発明における(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、単量体成分組成として、ブタジエン60~70重量%、エチレン性不飽和カルボ

ン酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられる。

この成分量の範囲は5~25重量%であり、この範囲を外れると、組成物の接着力が低下し塗工紙の表面強度が低下するばかりでなく、塗工紙のカレンダー掛け工程においてカレンダーロールに塗工組成物が付着するダスティングトラブルが発生し易い。

ブタジエンは60~70重量%の範囲で使用されるが、ブタジエンの量が60重量%未満では、塗工紙の表面強度は向上するが、グラビア印刷した時の網点再現性は低下する。一方70重量%を超えると、網点再現性は向上するものの塗工紙の表面強度が著しく低下し、ダスティングトラブルの原因となる。

又、これらと共重合可能なビニル単量体として、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル

などのニトリル基を有する化合物や、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアルキルを持つ(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルやスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のエチレン性不飽和基を持つ芳香族化合物等が挙げられる。

この成分の割合は、(B)成分ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスが3.0~6.0 Kg/cm²の範囲に入るように適宜決められる。3.0 Kg/cm²未満の場合は、塗工紙の表面強度が低下し、6.0 Kg/cm²を超えた場合は、塗工紙をグラビア印刷した時の網点再現性が低下する。

又、(B)成分ラテックスのゲル含有量は60~90%の範囲に調整される。ゲル含有量が60%未満では、塗工紙の表面強度及び塗工紙の耐熱性、耐光性が低下し、90%を超えると、塗工紙の表面強度もグラビア印刷時の網点再現性も共に低下する。

このゲル含有量の調整には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えばヒドデシルメルカプタン、

四塩化炭素、ブロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

(A)成分ラテックス及び(B)成分ラテックス共に、公知の乳化重合技術で得ることができる。重合開始剤には、通常の過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物、レドックス触媒等が、単量体に対して0.01~約5重量%の範囲で用いられる。特に、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過硫酸塩が好ましく、単独又はレドックス系で使用される。

使用乳化剤としては、通常のアニオン性乳化剤及び/又はノニオン性乳化剤、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールのノニルフェニルエーテル類等が、単量体重量の0.1~約5重量%の範囲で用いられる。

乳化重合は、例えば、単量体混合物を連続的に若しくは断続的に添加する方法や、単量体混合物を一括仕込で行う方法をとることができる。

かくして得られる(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの固形分は、10~32重量

%、好ましくは25~30重量%、(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスの固形分は、35~60重量%、好ましくは45~55重量%であり、次に所定の割合で混合され、結合剤として紙塗工用組成物に供与される。

本発明でアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、該ラテックスの3重量%濃度のものに3重量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、該混合物のpHが6.5以上における粘度が10センチポイズ(cps)以上で、かつ、該混合物の波長470nmの光線透過率が40%以上のものを云う。

本発明でアルカリ不溶性共重合体ラテックスとは、上記の定義以外の共重合体ラテックスを云う。

即ち、本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスは、好ましくはpH 6.5未満の酸性水性媒体中で不溶であり、pH 6.5以上で可溶化するものが良い。

該アルカリ可溶性共重合体ラテックスを得る為には、pH 6.5未満、好ましくはpH 3.0~5.0の低pH領域で乳化重合を行う必要がある。重合系内の

pHが6.5以上であると、安定なアルカリ可溶性共重合体ラテックスが得られない。

又、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスも、その安定性を考慮すると、前記アルカリ可溶性共重合体ラテックスと同様に重合系内のpHが6.5未満、好ましくはpH 3.0~5.0である方が好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスは、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスとが、固形分換算で50:50ないし0.5~99.5の範囲で混合されることを特徴とする。(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの混合割合が、前記混合比の50を超えて紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物の増粘が激しく操業性の低下の原因となる。また、(A)成分が前記混合比の0.5未満で紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物に十分な保水効果を与えない。

なお、本発明の紙塗工用ラテックスの固形分は

32~55重量%であり、粘度は700cps以下であることが使用上好ましい。又、本発明の紙塗工用ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスは、3.0~210 Kg/cm²の範囲にあり、又ゲル含有量は50~90%の範囲に入る。

本発明で使用する(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスを前記使用範囲で混合するにあたり、両成分のpHは、該アルカリ可溶性共重合体ラテックスが不溶であるpH領域、即ち、pH6.5以下、好ましくはpH3.0~5.0の範囲が良い。該混合物のpHが6.5を超えると、粘度増加が激しく取扱いが困難となる。

本発明で使用する(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックス及び(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、各々別々に紙塗工用組成物に使用することも当然可能であるが、予め混合することにより、紙塗工用組成物の作成時間を飛躍的に短縮することができる。又、従来から使用されている天然高分子物質に必要な前処理

更に、本発明の紙塗工用ラテックスを紙塗工用組成物として使用する場合、該紙塗工用組成物のpHをアルカリ性物質により8.5~13.0に調整する必要がある。紙塗工用組成物のpHが8.5未満では、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスが完全に溶けず、塗工用組成物に十分な保水性を付与しない。又、紙塗工用組成物のpHが13.0を超えると、塗工用組成物の粘度増加が激しくなり、操業性が低下する。

pH調整に用いられるアルカリ物質としては、一般に使用されている例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用する場合の紙塗工用組成物の作成は、充分に分散された顔料スラリー中に本発明の紙塗工用ラテックスを添加し、充分に攪拌した後、アルカリ性物質でpH調整を行う方法によるのが好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用した紙塗工用組成物は、通常、塗工量5.0 g/m²以上で塗工原紙に塗工される。

工程(具体的には、クッキング工程)が省略でき、かつ、天然高分子物質よりはるかに高濃度の結合剤を提供することができる。

次に、本発明の紙塗工用ラテックスを結合剤として実際に紙塗工用組成物に使用する例を述べる。

紙塗工用組成物に使用する顔料としては、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチン白等の紙塗工用に一般的に使用されている鉱物性顔料が挙げられる。更に顔料分散剤、蛍光染料、着色顔料等を任意に配合することができる。

本発明の紙塗工用ラテックスの使用量は、上記顔料100重量部に対して、固形分換算で3~25重量部の範囲が好ましい。使用量が3重量部未満であると、顔料との接着力が低下し、塗工紙の表面強度の低下が著しく、ダスティングトラブルの原因となる。又、25重量部を超えて使用すると、塗工工程において塗工組成物がロールに付着し、ロール汚れの原因となるばかりでなく、塗工紙同士が付着する所謂ブロッキングトラブルを起こすため好ましくない。

又、この紙塗工用組成物は、使用に先立ち必要に応じ、カゼイン、デンプン等の水溶性天然高分子物質を結合剤として添加することもできるし、又、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソーダ等の保水剤との併用も当然可能である。

(発明の効果)

本発明によれば、保水性の良好な水溶性天然高分子物質を少ない量にするか又は全く含有させずに、充分な保水性を維持し、かつ、流動性の優れた、紙塗工用組成物を提供することができ、特にグラビア印刷紙用塗工液組成物に対しては、網点再現性や表面強度等の塗工紙の品質を落とすことなく、高濃度化による省エネとスピードアップによる生産性の向上に資することができる。

(実施例)

次に実施例を示す。以下の%及び部は、特に断りのない限り重量表示である。

なお、実施例における各物性の測定方法を次に示す。

塗工液粘度：BL型粘度計(60rpm No.4スピンド

ル) によって25℃で測定。

表面強度 (ドライピック) : 明製作所[®]RI印刷試験機を使用し、タック10のインキで数回重ね塗りを行い、印刷面のピックアップ状態を肉眼判定する。

保水性試験 : 粒度ゲージ (ヨシミツ科学[®]製) を使用。塗工液を粒度ゲージに塗布し直ちに塗工原紙を上からかぶせる。塗工液がゲージの深さ70ミクロンまで乾燥する時間を測定する。時間が長いほど保水性は良好。

グラビア印刷適性 : 大蔵省印刷局式グラビア印刷適性試験機を用い、インキは東洋インキ製造[®]製グラビアインキOGH91 スミをザンカップNo.3で10秒になるように希釈剤で調製したものを用いた。印刷速度60m/min、印圧10Kg/cm²で印刷し、1cmあたりの網点の欠落個数を数え、全体の網点個数に対する欠落率を求める。欠落率が大きい程グラビア適性は不良。

ゲル含有量 : ラテックスを23℃、湿度60%で2日間風乾し、厚みが0.1 ~ 0.2 mmのフィルムを作

成し、このフィルムを約50重量倍のトルエンに浸漬し、3時間浸漬する。その後200メッシュの金網で濾過し、トルエンに不溶であるゲル部分を算出する。

モジュラス : ゲル含有量の測定と同条件で作成したフィルムを130℃で15分間加熱処理した後、引張試験機 (TCM-500、新興通信工業社製) を使用し100%モジュラスを測定する。引張速度は300mm/分、フィルムは幅1cm、長さ30mm、厚み0.1 ~ 0.2mmのものを使用。

アルカリ可溶性共重合体ラテックスの判定 :

粘度 : BL型粘度計 (60rpm No.2 スピンドル) によって25℃で測定。

透過率 : フォトエレクトリックスペクトロメーター (平間理化研究所社製、MODEL 6B) を使用し、波長470 nmで測定。

製造例 1

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) の調製

滴下装置及び攪拌機を備えた耐圧重合容器に水

190部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02部を仕込、85℃に加熱した。容器内を充分に窒素置換後、酢酸ビニル10部、メタクリル酸35部、エチルアクリレート55部、*t*-ドデシルメルカプタン0.1部よりなる単量体混合物と、水35部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部、水酸化ナトリウム0.2部、過硫酸ナトリウム0.8部よりなる水溶液とを同時に滴下し、温度を85℃に保ちながら3時間で滴下を終了し、更に1時間重合を継続させた。このようにして重合率98.6%、pH 4.4、固形分30.1%、粘度6.5 cps のアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) を得た。次に該アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) を水で3%に希釈し、3%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しpH 6.5における粘度及び透過率を測定し、本発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表1に示す。

製造例 2

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-2) の

調製

表1に示した単量体混合物を重合させた以外は製造例1における同一の重合方法で、重合率98.8%、pH 4.4、固形分30%、粘度5.0cpsのアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-2) を得た。次に製造例1と同じ方法で、アルカリ可溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表1に示す。

製造例 3

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) の調製

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) 及び (a-2) の調製に使用した重合装置を使用し、重合容器内に水70部、平均粒径350Åの種ラテックス (スチレン96%、アクリル酸4%から構成されたスチレン-アクリル酸共重合体ラテックス) 1.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02部、イタコン酸3部を仕込み85℃に加熱した。容器内を充分に窒素置換した後、減圧にしてスチレ

表 1

製造例 No.	1	2
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-2)
(A) 成分単量体組成 (%)		
酢酸ビニル	10	10
メタクリル酸	35	35
エチルアクリレート	55	—
ブチルアクリレート	—	55
レドデシルメルカプタン	0.10	0.10
重合率 (%)	98.6	98.8
得られたラテックスのpH	4.4	4.4
“ 固形分 (%)	30.1	30.0
“ 粘度 (cps)	6.5	5.0
pH 6.5における粘度 (cps) 3重量%	40	36
pH 6.5における透過率 (%) 3重量%	53	50

ン17部、ブタジエン60部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、レドデシルメルカプタン0.8部よりなる単量体混合物と水25部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、水酸化ナトリウム0.15部、過硫酸ナトリウム0.8部よりなる水溶液を同時に滴下し、容器内の温度を85℃に保ちながら6時間で滴下を完了した。更に2時間重合を続けた。このようにして重合率98.3%、pH 3.5、固形分50.6%、粘度160cpsのアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) を得た。次にアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表2に示す。

製造例 4 ~ 6

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-2) ~ (b-4) の調製

表2に示した単量体混合物を重合させた以外は製造例3における同一の重合方法でラテックス (b-2) ~ (b-4) を調製し、次にアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表2に示す。

表 2

製造例 No.	3	4	5	6
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
レドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有率 (%)	82.0	80.1	79.3	81.3
100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.0	3.7	3.6	3.5
重合率 (%)	98.3	98.7	97.9	96.8
得られたラテックスのpH	3.5	3.4	3.5	3.5
“ 固形分 (%)	50.6	50.9	50.1	49.9
“ 粘度 (cps)	160	165	150	150
pH 6.5における粘度 (cps) 3重量%	7	8	7	7
pH 6.5における透過率 (%) 3重量%	0	0	0	0

実施例 1

本発明の紙塗工用ラテックスの作成

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) とアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) とを固形分換算で、9 : 91の割合で混合することにより、pH 3.7、固形分47.6%、粘度95cps (BL型粘度計を用い、No.2スピンドルで、60rpmで測定) の紙塗工用ラテックス (C-1) を得た。

紙塗工用組成物の作成

紙塗工用ラテックス (C-1) を用い、以下に示す配合の組成物 (固形分62%) を調製した後、これを水酸化ナトリウム水溶液でpH 9.5に調節することにより塗工用組成物を得た。

成分	配合量 (部)
クレー (EMC社製 HT)	85
炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製スーパー1700)	15
分散剤 (東亜合成社製アロン1-40)	0.3
ラテックス (C-1)	11

この塗工用組成物の粘度及び保水性を測定し、

次に市販の中質紙に塗工量14g / m²で塗工し、表面強度及びグラビア印刷試験を行った。結果を表3に示す。

実施例 2 ～ 8

(A) 成分と (B) 成分を表3及び表4に示した組合せで混合して紙塗工用ラテックスを作成し、これを使用して紙塗工用組成物を作成した。結果を表3及び表4に示す。

比較例 1 ～ 2

製造例1と同様な重合法で、表5に示す単量体成分組成で、(A) 成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体組成が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (a-3)、(a-4) を得た。この (A) 成分を表5に示す (B) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比較例 3 ～ 4

製造例1と同様な重合法で、表5に示す単量体成分組成で、(B) 成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスの単量体組成及び該ラテックス

から得たポリマーフィルムの100 %モジュラスが本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (b-5)、(b-6) を得た。この (B) 成分を表5に示す (A) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比較例 5、6

製造例1と同一の重合法で、表6に示す単量体成分組成で、(B) 成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスのゲル含有量が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (b-7)、(b-8) を得た。この (B) 成分を表6に示す (A) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表6に示す。

比較例 7 ～ 8

製造例1で得たアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) 及びアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) の混合比が本発明の範囲を外れた場合の結果を表6に示す。

に示す。

(以下余白)

表 3

実施例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	55	55	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
レドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
レドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
紙塗工用ラテックス	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.3	79.8	79.1	80.5
混合物のポリマーフィルムの100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.5	4.0	3.9	4.0
得られたラテックスのpH	3.7	3.7	3.7	3.7
得られたラテックスの固形分 (重量%)	47.6	47.9	47.2	47.1
得られたラテックスの粘度 (cps)	95	100	90	93
塗工組成物				
ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1700	1670	1850	1710
保水性 (秒)	8.0	8.5	8.9	8.1
塗工紙評価				
ドライビック	○	◎	○	◎△
網点欠落率 (%)	0.8	0.6	0.6	0.4

表 4

実施例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-2)	(a-2)	(a-2)	(a-2)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	—	—	—	—
ブチルアクリレート	55	55	55	55
レドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
レドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
紙塗工用ラテックス	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.0	79.9	79.0	80.3
混合物のポリマーフィルムの100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.2	3.8	3.8	3.7
得られたラテックスのpH	3.7	3.7	3.7	3.7
得られたラテックスの固形分 (重量%)	47.6	47.9	47.2	47.1
得られたラテックスの粘度 (cps)	98	100	90	90
塗工組成物				
ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1500	1500	1760	1550
保水性 (秒)	7.6	7.8	8.0	7.5
塗工紙評価				
ドライビック	◎	◎	◎	○
網点欠落率 (%)	0.6	0.6	0.6	0.5

表 5

比較例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-3)	(a-4)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	15	3	10	10
メタクリル酸	25	25	35	35
エチルアクリレート	60	72	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
ヒドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-1)	(b-5)	(b-6)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	27	17
ブタジエン	60	60	50	75
メチルメタクリレート	10	—	—	5
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
ヒドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有量 (%)	82.0	82.0	81.5	81.6
100 モジュラス (Kg/cd)	4.0	4.0	5.3	3.4
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.6	81.7	81.0	81.6
混合物のポリマーフィロムの				
100 %モジュラス (Kg/cd)	4.3	4.2	5.8	3.7
塗工組成物				
ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1400	1200	1550	1530
保水性 (秒)	5.0	4.3	8.0	7.5
塗工紙評価				
ドライビック	◎	◎	◎	×
網点欠落率 (%)	0.9	1.0	1.5	0.5

表 6

比較例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	55	55	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
ヒドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	b-7	b-8	b-1	b-1
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	17
ブタジエン	60	60	60	60
メチルメタクリレート	10	10	10	10
2-エチルヘキシルアクリレート	10	10	10	10
ブチルアクリレート	—	—	—	—
イタコン酸	3	3	3	3
ヒドデシルメルカプタン	1.8	—	0.8	0.8
ゲル含有量 (%)	50.8	99.0	82.0	82.0
100 モジュラス (Kg/cd)	2.0	12.3	4.0	4.0
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	0.2/99.8	55/45
混合物のゲル含有量 (%)	50.1	98.3	82.0	—
混合物のポリマーフィロムの				
100 %モジュラス (Kg/cd)	2.1	12.6	4.0	—
塗工組成物				
ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1530	1550	300	10000<
保水性 (秒)	8.1	8.0	1.0>	—
塗工紙評価				
ドライビック	×	×	—	—
網点欠落率 (%)	0.7	1.0	—	—

手 続 補 正 書 (自発)

昭和60年11月7日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第170406号

2. 発明の名称 紙塗工用ラテックス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

〒大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 (003) 旭化成工業株式会社

氏名(名称) 代表取締役社長 世 古 真 臣

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷3丁目7番地かつ新ビル5B

氏 名 郵便番号160 電話 03-359-8530

(7534) 弁護士 星 野

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

全文訂正明細書

8. 補正の内容(別紙のとおり)

明 細 書

1. 発明の名称

紙塗工用ラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、エチレン系不飽和モノカルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B) アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A) 成分と(B) 成分の混合比が固形分換算で、50:50ないし0.5:99.5の範囲にあることを特徴とする紙塗工用ラテックス。

(2) (B) 成分が単量体組成としてブタジエン60~70重量%、エチレン系不飽和カルボン酸1~5重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体5~25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体4~20重量%を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であるアルカリ不溶性共重合

体ラテックスであり、かつ、該ラテックスから得られたポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0 ~6.0 Kg/cm²である特許請求の範囲第1項記載の紙塗工用ラテックス。

(3) グラビア印刷紙用ラテックスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の紙塗工用ラテックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた流動性と保水性を持つ塗工液組成物を与える紙塗工用ラテックスに関する。

(従来の技術)

塗工紙に使用する塗工液組成物は、一般的には顔料、結合剤、及び保水剤等の添加剤からなっている。

従来、結合剤としては、一般にスチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスを中心とした合成ゴム系水性分散体とカゼイン、澱粉等の水溶性天然高分子物質が併用されている。又、顔料にはカオリナイトクレー、重質炭酸カルシウム等が用いら

れている。なお保水剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ等が従来から知られている。

グラビア印刷紙用塗工液組成物を例をとって述べると、オイルショック以来特にやかましくなってきた省エネルギーの観点からは、液組成物の高濃度化が要求される。それは、塗工におけるエネルギー消費の最大のものが、塗工後の脱水、即ち乾燥によるものだからである。又、塗工における生産性向上(スピードアップ)の為に、液組成物の流動性が良いこと、即ち、粘度が高過ぎないことが要求される。特に高濃度においては流動性が低下する必然性から、流動性の良いことは更に重要になる。又、液組成物の保水性も重要である。保水性が低いと、塗工液水分の原紙への急激な浸透による濃度変化によりストリーク等の操業及び品質上のトラブルが生じるからである。又、云うまでもなく品質上グラビア印刷性(網点再現性)が重要である。そして、これらの諸要求がすべてバランス良く具備されることが必要であるが、こ

れらの性質はそれぞれ互いに相反する要求である場合が多く、そこに困難な問題があると言える。

これらの諸要求特性の点から見ると、カゼイン、澱粉等の水溶性天然高分子結合剤や、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ等の保水剤は、液組成物に対し、高い保水性を付与する長所を有している一方で、液組成物の流動性の点で問題がある。即ち、低剪断速度下及び高剪断速度下における塗工液粘度が上昇し、特に高濃度塗工液ではその傾向が顕著になり、塗工液の取扱や良好な塗工が困難となる欠点を有している。又顔料の面から、流動性の改善のために重質炭酸カルシウムが提案されているが、保水性の点ではカオリナイトクレーに劣る。

グラビア印刷性(網点再現性)の改善には、結合剤は硬いものより、柔らかなものが優れていることは周知であり(Tappi Journal Vol. 67, No. 1, p. 86~88 (1984))、例えばスチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスのブタジエン含量を増加することが提案されている。そして前述の水溶性

天然高分子物質はいずれも硬い高分子物質であり、又、前述の保水剤も硬い高分子物質であり、印刷性の点からはいずれも好ましくない。又、重質炭酸カルシウムは、カオリナイトに比べ塗工紙の平滑性を低下させるため、グラビア印刷した時の網点再現性に悪影響を及ぼすので、印刷性の点からは好ましくない。

(発明が解決しようとする問題点)

叙述のとおり、省エネルギー、生産性、品質の点で重要な、紙塗工用組成物の流動性、保水性、及び塗工紙の平滑性等の諸性質は互いに相反する性質であり、一方を立てれば一方が立たず、すべてを向上させることは、極めて困難なことが理解されよう。

本発明の目的は、上記の諸性質をすべて満足できる紙塗工用組成物を与える紙塗工用ラテックスを提供することである。

本発明者らは、上記目的達成のため鋭意研究を行い、その結果、結合剤であるアルカリ不溶性共重合体ラテックス及び顔料からなる組成物に、本

発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスを添加することにより、その目的を達成し、本発明に到達した。更に、アルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体成分組成、及びアルカリ不溶性共重合体ラテックスの単量体成分組成とそのゲル含有量、更に該ラテックスから得られるポリマーフィルムのもジュラスを規定することによって一層の効果を奏することを見いだした。

(問題点を解決するための手段と作用)

本発明は、(A) 単量体組成として、酢酸ビニル5～20重量%、エチレン系不飽和モノカルボン酸30～50重量%、炭素数が1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30～65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B) アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A) 成分と(B) 成分の混合比が固形分換算で、50:50乃至0.5:99.5の範囲にあることを特徴とする紙塗工用ラテックスに関するものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

ン酸及び酢酸ビニルの量から必然的に決まるものである。

酢酸ビニルは、その量が20重量%をこえると、乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテックスが得られない。又、5重量%未満では、十分な保水効果を持つ塗工用組成物が得られない。

本発明の特徴の一つは、成分(A)のアルカリ可溶性共重合体ラテックスの共重合体の分子量の調節によって紙塗工用組成物の粘度を自由に調整できることであるが、この分子量の調節には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えばヒドデンルメルカプタン、四塩化炭素、ブロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

本発明における(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、単量体成分組成として、ブタジエン60～70重量%、エチレン系不飽和カルボン酸1～5重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体5～25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体4～20重量%を含み、

本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、後で定義するものを云うが、単量体組成として、酢酸ビニル5～20重量%、エチレン系不飽和モノカルボン酸30～50重量%、炭素数が1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30～65重量%からなるものである。

上記エチレン系不飽和モノカルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられ、特にメタクリル酸及び/又はアクリル酸が好ましい。

この単量体成分量が50重量%を超えると、乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテックスが得られないし、30重量%未満では、十分な保水効果を持つ塗工用組成物が得られない。

炭素数が1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。

この成分の量は、エチレン系不飽和モノカルボ

かつ、ゲル含有量が60～90%であり、さらに、該ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%もジュラスが3.0～6.0Kg/cm²であるものが好ましい。

上記のエチレン系不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられ、特にフマル酸、イタコン酸、マレイン酸などのジカルボン酸が好ましい。

この成分が1重量%未満では、十分なラテックスの機械的安定性が得られず、高剪断速度下における塗工用組成物の安定性が低下し、5重量%を超えると塗工組成物の粘度が上昇し、特に高濃度組成物においてその傾向が顕著となり操業性が低下する。

アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど

が挙げられる。

この成分量の範囲は5~25重量%であり、この範囲を外れると、組成物の接着力が低下し塗工紙の表面強度が低下するばかりでなく、塗工紙のカレンダー掛け工程においてカレンダーロールに塗工組成物が付着するダスティングトラブルが発生し易い。

ブタジエンは60~70重量%の範囲で使用されるが、ブタジエンの量が60重量%未満では、塗工紙の表面強度は向上するが、グラビア印刷した時の網点再現性は低下する。一方70重量%を超えると、網点再現性は向上するものの塗工紙の表面強度が著しく低下し、ダスティングトラブルの原因となる。

又、これらと共重合可能なビニル単量体として、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基を有する化合物や、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステ

ルやスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のエチレン系不飽和基を持つ芳香族化合物等が挙げられる。

この成分の割合は、(B)成分ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスが3.0~6.0 Kg/cm²の範囲に入るように適宜決められる。3.0 Kg/cm²未満の場合は、塗工紙の表面強度が低下し、6.0 Kg/cm²を超えた場合は、塗工紙をグラビア印刷した時の網点再現性が低下する。

又、(B)成分ラテックスのゲル含有量は60~90%の範囲に調整される。ゲル含有量が60%未満では、塗工紙の表面強度及び塗工紙の耐熱性、耐光性が低下し、90%を超えると、塗工紙の表面強度もグラビア印刷時の網点再現性も共に低下する。

このゲル含有量の調整には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えばn-ドデシルメルカプタン、四塩化炭素、プロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

(A)成分ラテックス及び(B)成分ラテックス共に、公知の乳化重合技術で得ることができる。

重合開始剤には、通常の過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物、レドックス触媒等が、単量体に対して0.01~約5重量%の範囲で用いられる。特に、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過硫酸塩が好ましく、単独又はレドックス系で使用される。

使用乳化剤としては、通常のアニオン性乳化剤及び/又はノニオン性乳化剤、例えば、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールのノニルフェニルエーテル類等が、単量体重量の0.1~約5重量%の範囲で用いられる。

乳化重合は、例えば、単量体混合物を連続的に若しくは断続的に添加する方法や、単量体混合物を一括仕込で行う方法をとることができる。

かくして得られる(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの固形分は、10~32重量%、好ましくは25~30重量%、(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスの固形分は、35~60重量%、好ましくは45~55重量%であり、次に所定の割合で混合され、結合剤として紙塗工

用組成物に供与される。

本発明でアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、該ラテックスの3重量%濃度のものに3重量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、該混合物のpHが7.5以上における粘度が10センチポイズ(cps)以上で、かつ、該混合物の波長470nmの光線透過率が40%以上のものを云う。

本発明でアルカリ不溶性共重合体ラテックスとは、上記の定義以外の共重合体ラテックスを云う。

即ち、本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスは、好ましくはpH 7.5未満の酸性水性媒体中で不溶であり、pH 7.5以上で可溶化するものが良い。

該アルカリ可溶性共重合体ラテックスを得る為には、pH 7.5未満、好ましくはpH 3.0~5.0の低pH領域で乳化重合を行う必要がある。重合系内のpHが7.5以上であると、安定なアルカリ可溶性共重合体ラテックスが得られない。

又、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスも、その安定性を考慮すると、前記アルカ

リ可溶性共重合体ラテックスと同様に重合系内のpHが7.5未満、好ましくはpH 3.0~5.0である方が好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスは、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスとが、固形分換算で50:50ないし0.5:99.5の範囲で混合されることを特徴とする。(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの混合割合が、前記混合比の50を超えて紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物の増粘が激しく操業性の低下の原因となる。また、(A)成分が前記混合比の0.5未満で紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物に十分な保水効果を与えない。

なお、本発明の紙塗工用ラテックスの固形分は32~55重量%であり、粘度は700cps以下であることが使用上好ましい。又、本発明の紙塗工用ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスは、3.0~210 Kg/cmの範囲にあり、又

して実際に紙塗工用組成物に使用する例を述べる。

紙塗工用組成物に使用する顔料としては、クレ-、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチン白等の紙塗工用に一般的に使用されている鉱物性顔料が挙げられる。更に顔料分散剤、螢光染料、着色顔料等を任意に配合することができる。

本発明の紙塗工用ラテックスの使用量は、上記顔料100重量部に対して、固形分換算で3~25重量部の範囲が好ましい。使用量が3重量部未満であると、顔料との接着力が低下し、塗工紙の表面強度の低下が著しく、グスティングトラブルの原因となる。又、25重量部を超えて使用すると、塗工工程において塗工組成物がロールに付着し、ロール汚れの原因となるばかりでなく、塗工紙同士が付着する所謂ブロッキングトラブルを起こすため好ましくない。

更に、本発明の紙塗工用ラテックスを紙塗工用組成物として使用する場合、該紙塗工用組成物のpHを水溶性のアルカリ性物質により7.5~13.0に調整する必要がある。紙塗工用組成物のpHが7.5

ゲル含有量は50~90%の範囲に入る。

本発明で使用される(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスを前記使用範囲で混合するにあたり、両成分のpHは、該アルカリ可溶性共重合体ラテックスが不溶であるpH領域、即ち、pH7.5以下、好ましくはpH3.0~5.5の範囲が良い。該混合物のpHが7.5を超えると、粘度増加が激しく取扱いが困難となる。

本発明で使用される(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックス及び(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、各々別々に紙塗工用組成物に使用することも当然可能であるが、予め混合することにより、紙塗工用組成物の作成時間を飛躍的に短縮することができる。又、従来から使用されている天然高分子物質に必要な前処理工程(具体的には、クッキング工程)が省略でき、かつ、天然高分子物質よりはるかに高濃度の結合剤を提供することができる。

次に、本発明の紙塗工用ラテックスを結合剤と

未満では、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスが完全に溶けず、塗工用組成物に十分な保水性を付与しない。又、紙塗工用組成物のpHが13.0を超えると、塗工用組成物の粘度増加が激しくなり、操業性が低下する。

pH調整に用いられるアルカリ物質としては、一般に使用されている例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用する場合の紙塗工用組成物の作成は、充分に分散された顔料スラリー中に本発明の紙塗工用ラテックスを添加し、充分に攪拌した後、アルカリ性物質でpH調整を行う方法によるのが好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用した紙塗工用組成物は、通常、塗工量5.0g/m以上で塗工原紙に塗工される。

又、この紙塗工用組成物は、使用に先立ち必要に応じ、カゼイン、デンプン等の水溶性天然高分子物質を結合剤として添加することもできるし、又、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソ

ーグ等の保水剤との併用も当然可能である。

(発明の効果)

本発明によれば、保水性の良好な水溶性天然高分子物質を少ない量にするか又は全く含有させずに、充分な保水性を維持し、かつ、流動性の優れた、紙塗工用組成物を提供することができ、特にグラビア印刷紙用塗工液組成物に対しては、網点再現性や表面強度等の塗工紙の品質を落とすことなく、高濃度化による省エネとスピードアップによる生産性の向上に資することができる。

(実施例)

次に実施例を示す。以下の%及び部は、特に断りのない限り重量表示である。

なお、実施例における各物性の測定方法を次に示す。

塗工液粘度：BL型粘度計（60rpm No.4スピンドル）によって25℃で測定。

表面強度（ドライピック）：明製作所製RI印刷試験機を使用し、クック10のインキで数回重ね刷りを行い、印刷面のピッキング状態を肉眼判定す

モジュラス：ゲル含有量の測定と同条件で作成したフィルムを130℃で15分間加熱処理した後、引張試験機（TCH-500、新興通信工業社製）を使用し100%モジュラスを測定する。引張速度は300mm/分、フィルムは幅1cm、長さ30mm、厚み0.1～0.2mmのものを使用。

アルカリ可溶性共重合体ラテックスの判定：

粘度：BL型粘度計（60rpm No.2スピンドル）によって25℃で測定。

透過率：フォトエレクトリックスペクトロメーター（平間理化研究所社製、MODEL 6B）を使用し、波長470nmで測定。

製造例1

アルカリ可溶性共重合体ラテックス（a-1）の調製

滴下装置及び攪拌機を備えた耐圧重合容器に水190部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02部を仕込、85℃に加熱した。容器内を十分に窒素置換後、酢酸ビニル10部、メタクリル酸35部、エ

る。

保水性試験：粒度ゲージ（ヨシミツ科学製）を使用。塗工液を粒度ゲージに塗布し直ちに塗工原紙を上からかぶせる。塗工液がゲージの深さ70ミクロンまで乾燥する時間を測定する。時間が長いほど保水性は良好。

グラビア印刷適性：大蔵省印刷局式グラビア印刷適性試験機を用い、インキは東洋インキ製造製グラビアインキOGH91スミをザンカップNo.3で10秒になるように希釈剤で調製したものをを用いた。印刷速度600/min、印圧10Kg/cm²で印刷し、1cmあたりの網点の欠落個数を数え、全体の網点個数に対する欠落率を求める。欠落率が大きい程グラビア適性は不良。

ゲル含有量：ラテックスを23℃、湿度60%で2日間風乾し、厚みが0.1～0.2mmのフィルムを作成し、このフィルムを約50重量倍のトルエンに浸漬し、3時間震盪する。その後200メッシュの金網で濾過し、トルエンに不溶であるゲル部分を算出する。

チルアクリレート55部、t-ドデシルメルカプタン0.1部よりなる単量体混合物と、水35部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部、水酸化ナトリウム0.2部、過硫酸ナトリウム0.8部よりなる水溶液とを同時に滴下し、温度を85℃に保ちながら3時間で滴下を終了し、更に1時間重合を継続させた。このようにして重合率98.6%、pH 4.4、固形分30.1%、粘度6.5cpsのアルカリ可溶性共重合体ラテックス（a-1）を得た。次に該アルカリ可溶性共重合体ラテックス（a-1）を水で3%に希釈し、3%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しpH 6.5における粘度及び透過率を測定し、本発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表1に示す。

製造例2

アルカリ可溶性共重合体ラテックス（a-2）の調製

表1に示した単量体混合物を重合させた以外は製造例1におけると同一の重合方法で、重合率98.8%、pH 4.4、固形分30%、粘度5.0cpsのアルカ

リ可溶性共重合体ラテックス (a-2) を得た。次に製造例 1 と同じ方法で、アルカリ可溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表 1 に示す。

製造例 3

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) の調製

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) 及び (a-2) の調製に使用した重合装置を使用し、重合容器内に水70部、平均粒径350Åの種ラテックス (スチレン96%、アクリル酸4%から構成されたスチレン-アクリル酸共重合体ラテックス) 1.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02 部、イタコン酸 3 部を仕込み85℃に加熱した。容器内を十分に窒素置換した後、減圧にしてスチレン17部、ブタジエン60部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、*t*-ドデシルメルカプタン0.8 部よりなる単量体混合物と水25部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1 部、水酸化ナトリウム

0.15部、過硫酸ナトリウム0.8 部よりなる水溶液を同時に滴下し、容器内の温度を85℃に保ちながら6時間で滴下を完了した。更に2時間重合を続けた。このようにして重合率98.3%、pH 3.5、固形分50.6%、粘度160cpsのアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) を得た。次にアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表 2 に示す。

製造例 4 ~ 6

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-2) ~ (b-4) の調製

表 2 に示した単量体混合物を重合させた以外は製造例 3 における同一の重合方法でラテックス (b-2) ~ (b-4) を調製し、次にアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表 2 に示す。

(以下余白)

表 1

製造例 No.	1	2
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-2)
(A) 成分単量体組成 (%)		
酢酸ビニル	10	10
メタクリル酸	35	35
エチルアクリレート	55	—
ブチルアクリレート	—	55
<i>t</i> -ドデシルメルカプタン	0.10	0.10
重合率 (%)	98.6	98.8
得られたラテックスのpH	4.4	4.4
固形分 (%)	30.1	30.0
粘度 (cps)	6.5	5.0
pH 6.5における粘度 (cps) 3重量%	40	36
pH 6.5における透過率 (%) 3重量%	53	50

表 2

製造例 No.	3	4	5	6
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
<i>t</i> -ドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有率 (%)	82.0	80.1	79.3	81.3
100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.0	3.7	3.6	3.5
重合率 (%)	98.3	98.7	97.9	96.8
得られたラテックスのpH	3.5	3.4	3.5	3.5
固形分 (%)	50.6	50.9	50.1	49.9
粘度 (cps)	160	165	150	150
pH 6.5における粘度 (cps) 3重量%	7	8	7	7
pH 6.5における透過率 (%) 3重量%	0	0	0	0

実施例 1

本発明の紙塗工用ラテックスの作成

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) とアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) とを固形分換算で、9:91の割合で混合することにより、pH 3.7、固形分47.6%、粘度95cps (BL型粘度計を用い、No.2スピンドルで、60rpmで測定) の紙塗工用ラテックス (C-1) を得た。

紙塗工用組成物の作成

紙塗工用ラテックス (C-1) を用い、以下に示す配合の組成物 (固形分62%) を調製した後、これを水酸化ナトリウム水溶液でpH 9.5に調節することにより塗工用組成物を得た。

成分	配合量 (部)
クレー (EMC社製 HT)	85
炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製スーパー1700)	15
分散剤 (東亜合成社製アロンT-40)	0.3
ラテックス (C-1)	11

この塗工用組成物の粘度及び保水性を測定し、

から得たポリマーフィルムの100%モジュラスが本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (b-5)、(b-6) を得た。この (B) 成分を表5に示す (A) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比較例 5、6

製造例1と同一の重合法で、表6に示す単量体成分組成で、(B) 成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスのゲル含有量が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (b-7)、(b-8) を得た。この (B) 成分を表6に示す (A) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表6に示す。

比較例 7~8

製造例1で得たアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) 及びアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) の混合比が本発明の範囲を外れた場合の結果を表6に示す。

(以下余白)

次に市販の中質紙に塗工量14g/m²で塗工し、表面強度及びグラビア印刷試験を行った。結果を表3に示す。

実施例 2~8

(A) 成分と (B) 成分を表3及び表4に示した組合せで混合して紙塗工用ラテックスを作成し、これを使用して紙塗工用組成物を作成した。結果を表3及び表4に示す。

比較例 1~2

製造例1と同様な重合法で、表5に示す単量体成分組成で、(A) 成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体組成が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス (a-3)、(a-4) を得た。この (A) 成分を表5に示す (B) 成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比較例 3~4

製造例1と同様の重合法で、表5に示す単量体成分組成で、(B) 成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスの単量体組成及び該ラテックス

表 3

実施例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	55	55	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
ヒドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
ヒドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
紙塗工用ラテックス	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.3	79.8	79.1	80.5
混合物のポリマーフィルムの 100%モジュラス (Kg/cm ²)	4.5	4.0	3.9	4.0
得られたラテックスのpH	3.7	3.7	3.7	3.7
得られたラテックスの固形分 (重量%)	47.6	47.9	47.2	47.1
得られたラテックスの粘度 (cps)	95	100	90	93
塗工組成物 ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1700	1670	1850	1710
保水性 (秒)	8.0	8.5	8.9	8.1
塗工紙の平面 ドライビック 網点欠落率 (%)	○ 0.8	◎ 0.6	○ 0.6	◎△ 0.4

表 4

実施例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-2)	(a-2)	(a-2)	(a-2)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	—	—	—	—
ブチルアクリレート	55	55	55	55
1-ドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	—	—	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
1-ドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
紙塗工用ラテックス	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.0	79.9	79.0	80.3
混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.2	3.8	3.8	3.7
得られたラテックスの pH	3.7	3.7	3.7	3.7
固形分 (重量%)	47.6	47.9	47.2	47.1
粘度 (cps)	98	100	90	90
塗工組成物 ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1500	1500	1760	1550
保水性 (秒)	7.6	7.8	8.0	7.5
塗工紙評価面 ドライビック 網点欠落率 (%)	◎	◎	◎	○
	0.6	0.6	0.6	0.5

表 5

比較例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-3)	(a-4)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	15	3	10	10
メタクリル酸	25	25	35	35
エチルアクリレート	60	72	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
1-ドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-1)	(b-5)	(b-6)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	27	17
ブタジエン	60	60	50	75
メチルメタクリレート	10	—	—	5
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	—	—
ブチルアクリレート	—	—	20	—
イタコン酸	3	3	3	3
1-ドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有量 (%)	82.0	82.0	81.5	81.6
100 モジュラス (Kg/cm ²)	4.0	4.0	5.3	3.4
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	9/91	9/91
混合物のゲル含有量 (%)	81.6	81.7	81.0	81.6
混合物のポリマーフィルム の 100 %モジュラス (Kg/cm ²)	4.3	4.2	5.8	3.7
塗工組成物 ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1400	1200	1550	1530
保水性 (秒)	5.0	4.3	8.0	7.5
塗工紙評価面 ドライビック 網点欠落率 (%)	◎	◎	◎	×
	0.9	1.0	1.5	0.5

表 6

比較例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)				
酢酸ビニル	10	10	10	10
メタクリル酸	35	35	35	35
エチルアクリレート	55	55	55	55
ブチルアクリレート	—	—	—	—
1-ドデシルメルカプタン	0.10	0.10	0.10	0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-7)	(b-8)	(b-1)	(b-1)
(B) 成分単量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	17
ブタジエン	60	60	60	60
メチルメタクリレート	10	10	10	10
2-エチルヘキシルアクリレート	10	10	10	10
ブチルアクリレート	—	—	—	—
イタコン酸	3	3	3	3
1-ドデシルメルカプタン	1.8	—	0.8	0.8
ゲル含有量 (%)	50.8	99.0	82.0	82.0
100 モジュラス (Kg/cm ²)	2.0	12.3	4.0	4.0
(A) / (B) 成分混合比	9/91	9/91	0.2/99.8	55/45
混合物のゲル含有量 (%)	50.1	98.3	82.0	—
混合物のポリマーフィルム の 100 %モジュラス (Kg/cm ²)	2.1	12.6	4.0	—
塗工組成物 ラテックス添加量 (部)	11	11	11	11
pH	9.5	9.5	9.5	9.5
粘度 (cps)	1530	1550	300	10000
保水性 (秒)	8.1	8.0	1.0	—
塗工紙評価面 ドライビック 網点欠落率 (%)	×	×	—	—
	0.7	1.0	—	—